

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 29 50 291 A 1**

⑤ Int. Cl. 3:
C 07 D 417/04

B 11

⑳ Aktenzeichen: P 29 50 291.8
㉑ Anmeldetag: 14. 12. 79
㉒ Offenlegungstag: 19. 8. 81

Behördeneigentlich

DE 29 50 291 A 1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

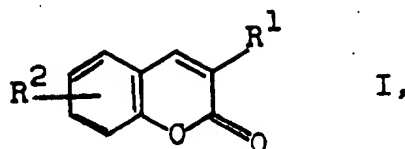
㉔ Erfinder:
Hagen, Dipl.-Ing. Dr., Helmut, 6710 Frankenthal, DE; Kohler,
Dipl.-Chem. Dr., Rolf-Dieter, 6800 Mannheim, DE

㉕ **Neue Cumarinverbindungen und Verfahren zur Herstellung von Cumarinverbindungen**

DE 29 50 291 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cumarinverbindungen der Formel



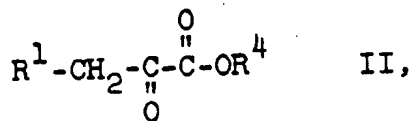
10 worin R^1 einen heterocyclischen Rest bedeutet, R^2 ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen Rest, den Rest $-O-R^3$,

den Rest $-N \begin{smallmatrix} R^3 \\ R^3 \end{smallmatrix}$, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom

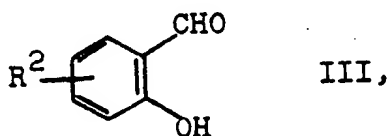
15 bezeichnet, die einzelnen Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen oder beide Reste R^3 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Restes bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man

20

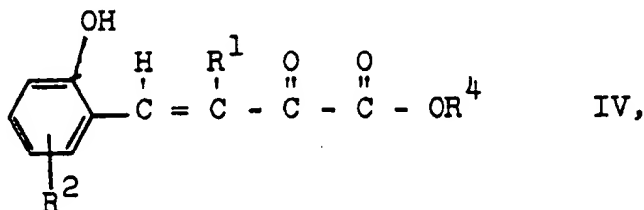
a) Brenztraubensäurealkylester der Formel



30 worin R^1 die vorgenannte Bedeutung besitzt und R^4 einen aliphatischen Rest bedeutet, in einem ersten Schritt mit Salicylaldehyden der Formel



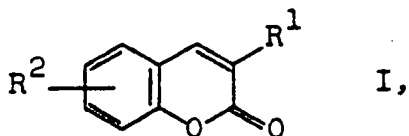
worin R^2 die vorgenannte Bedeutung besitzt, umgesetzt und die so erhaltenen 4-(o-Hydroxyphenyl)-2-oxobuten-(3,4)-säureester der Formel



10 worin R^1 , R^2 und R^4 die vorgenannte Bedeutung besitzen, in einem zweiten Schritt in Gegenwart von basischen Verbindungen umgesetzt, oder

15 b) Enolate der Brenztraubensäurealkylester II mit Salicylaldehyden III umgesetzt.

2/ Cumarinverbindungen der Formel



25 worin R^1 einen heterocyclischen Rest bedeutet, R^2 ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen Rest, den Rest

-O- R^3 , den Rest $-N \begin{matrix} \nearrow R^3 \\ \searrow R^3 \end{matrix}$, eine Nitrogruppe oder ein

30 Halogenatom bezeichnet, die einzelnen Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen oder beide Reste R^3 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Restes bedeuten, wobei, wenn R^2 ein Was-

35

5 "serstoffatom und R^1 einen bicyclischen, einen 5-gliedrigen und einen heteroatomfreien 6-gliedrigen Ring und 2 Heteroatome, die Glieder des 5-gliedrigen Ringes sind, enthaltenen heterocyclischen Rest bedeutet, die beiden Heteroatome von R^1 benachbart sind.

10

15

20

25

30

35

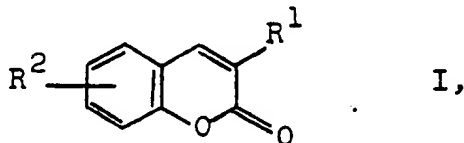
Neue Cumarinverbindungen und Verfahren zur Herstellung von Cumarinverbindungen

Die Erfindung betrifft neue Cumarinverbindungen und ein
 5 Verfahren zur Herstellung von Cumarinverbindungen durch Um-
 setzung von Brenztraubensäurealkylester mit Salicylaldehyden
 und anschließende Cyclisierung in Gegenwart basischer Ver-
 bindungen oder durch Umsetzung der Enolate von Brenztrauben-
 säurealkylestern mit Salicylaldehyden.

10 Die Herstellung von 3-Phenylcumarin durch Umsetzung von
 Salicylaldehyd mit Benzylcyanid ist bekannt (Elderfield,
 Heterocyclic Compounds, Band 2 (1951), Seiten 174 - 176).
 US-PS 3 338 784 beschreibt die Herstellung von 3-Benzthia-
 15 zol-2-yl-cumarin durch Umsetzung von Cumarin-3-carbonsäure-
 chlorid mit o-Aminothiophenol. In entsprechender Weise kann
 die 3-Benzimidazolylverbindung durch Umsetzung des Cumarin-
 3-carbonsäuremethylesters mit o-Phenylendiamin und Poly-
 phosphorsäure hergestellt werden. Das Verfahren ist im Hin-
 20 blick auf einfache und wirtschaftliche Arbeitsweise sowie
 Ausbeute und Reinheit des Endstoffs unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß man Cumarinverbindungen der For-
 mel

25

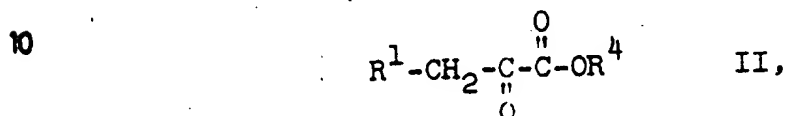


30 worin R¹ einen heterocyclischen Rest bedeutet, R² ein Was-
 serstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, ar-
 aliphatischen, aromatischen Rest, den Rest -O-R³, den Rest

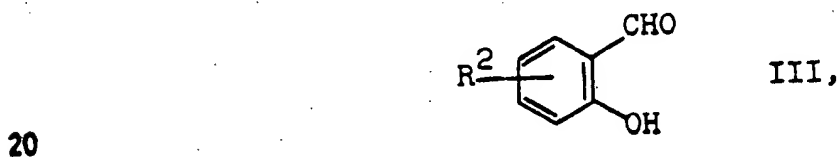
35 $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}^3 \end{array}$, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom bezeichnet,

5 "die einzelnen Reste R^3 gleich oder verschieden sein können" und jeweils für einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen oder beide Reste R^3 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Restes bedeuten, vorteilhaft erhält, wenn man

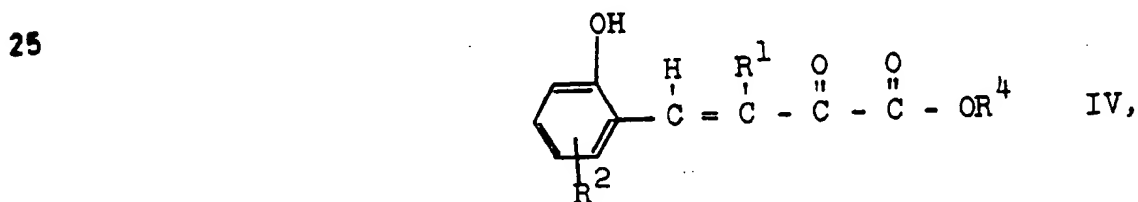
a) Brenztraubensäurealkylester der Formel



15 worin R^1 die vorgenannte Bedeutung besitzt und R^4 einen aliphatischen Rest bedeutet, in einem ersten Schritt mit Salicylaldehyden der Formel



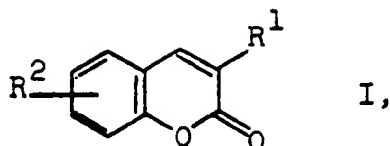
25 worin R^2 die vorgenannte Bedeutung besitzt, umsetzt und die so erhaltenen 4-(o-Hydroxyphenyl)-2-oxo-buten-(3,4)-säureester der Formel



30 worin R^1 , R^2 und R^4 die vorgenannte Bedeutung besitzen, in einem zweiten Schritt in Gegenwart von basischen Verbindungen umsetzt, oder

35 b) Enolate der Brenztraubensäurealkylester II mit Salicylaldehyden III umsetzt.

Weiterhin wurden die neuen Cumarinverbindungen der Formel



worin R^1 einen heterocyclischen Rest bedeutet, R^2 ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, ar-

10 $-N \begin{matrix} \nearrow R^3 \\ \searrow R^3 \end{matrix}$, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom bezeichnet,

die einzelnen Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für einen aliphatischen, cycloaliphatischen, ar-

15 R^3 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Restes bedeuten, wobei, wenn R^2 ein Wasserstoffatom und R^1 einen bicyclischen, einen 5-gliedrigen und einen heteroatomfreien 6-gliedrigen

20 Ring und 2 Heteroatome, die Glieder des 5-gliedrigen Ringes sind, enthaltenden heterocyclischen Rest bedeutet, die beiden Heteroatome von R^1 benachbart sind, gefunden.

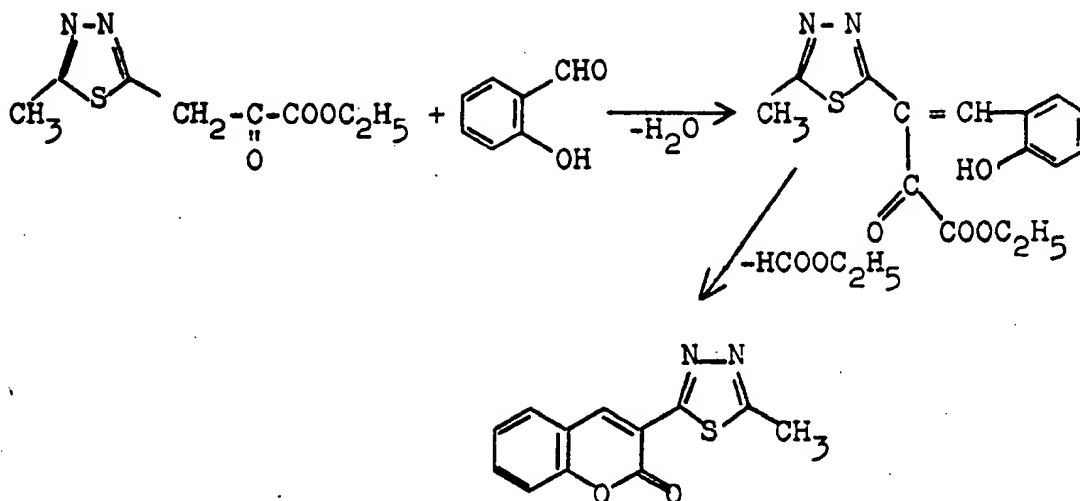
Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von 5-Me-

25 thyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-brenztraubensäureäthylester und Salicylaldehyd durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:

30

35

.7.



15 Im Vergleich zu dem bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung die neuen und bekannten Coumarinverbindungen auf einfacherem und wirtschaftlichem Wege und in besserer Ausbeute und Reinheit. Alle diese vorteilhaften Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens sind überraschend.

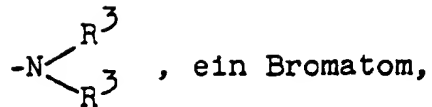
20 Der Ausgangsstoff II oder sein Enolat kann mit dem Ausgangsstoff III in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1 bis 4 Mol Ausgangsstoff III je Mol Ausgangsstoff II oder Enolat, umgesetzt werden. Bevorzugte Ausgangsstoffe II, III und Enolate der

25 Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Stoffe IV und Endstoffe I sind solche, in deren Formeln R^1 einen monocyclischen oder polycyclischen, vorzugsweise monocyclischen oder bis-cyclischen, heterocyclischen Rest bedeutet, die einzelnen Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und sie und R^3 jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 7

30 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Aralkylrest oder Alkylarylrest mit jeweils 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest bezeich-

35

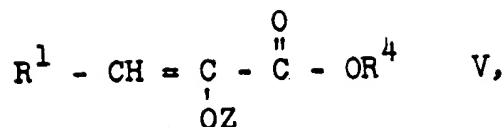
nen, R^2 auch für den Rest $-OR^3$,



ein Jodatom und insbesondere ein Chloratom, eine Nitro-
 5 gruppe oder ein Wasserstoffatom steht, beide Reste R^3 zu-
 sammen mit dem benachbarten Stickstoffatom auch Glieder
 eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Restes, der
 noch ein weiteres Stickstoffatom oder ein Sauerstoffatom
 enthalten kann, bedeuten, R^4 einen Alkylrest mit 1 bis 4
 10 Kohlenstoffatomen bedeutet. Der Rest R^1 bezeichnet vorzugs-
 weise einen monocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen, hetero-
 cyclischen Rest, der ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom
 oder Stickstoffatom und gegebenenfalls neben einem dieser
 15 Heteroatome noch ein Stickstoffatom tragen kann, einen bi-
 cyclischen 2 5- und/oder 6-gliedrige Ringe umfassenden
 heterocyclischen Rest, der vorteilhaft nur 1 oder 2 Stick-
 stoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthält und
 diese Heteroatome insbesondere Glieder eines Ringes sind.
 Unter den heterocyclischen Resten mit 2 Heteroatomen sind
 20 solche mit 1 oder 2 Stickstoffatomen und diese im Falle bi-
 cyclischer Reste in demselben Ring bevorzugt. Die vorge-
 nannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedin-
 gungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen mit 1 bis 4 Koh-
 lenstoffatomen, Nitrogruppen, substituiert sein.

25 Die Enolate der Ausgangsstoffe II können in bekannter
 Weise, z.B. durch Umsetzung der Ausgangsstoffe II mit Al-
 kalimetallalkoholaten oder Alkalimetall in organischen Lö-
 sungsmitteln wie Benzol, oder mit Erdalkaliacetaten,
 30 -hydroxiden, -sulfaten oder mit Metallchloriden wie Eisen-
 III-chlorid, Chrom-III-chlorid, oder mit Alkoholaten mehr-
 wertiger Metalle wie Aluminium, Eisen, Titan, Zirkon, Zinn,
 erhalten werden. Bezüglich der Herstellung wird auf
 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 6/2,
 35 Seiten 53 bis 62 verwiesen. Zweckmäßige Enolate sind solche

der Formel



5

worin R^1 und R^4 die vorgenannte allgemeine und bevorzugte Bedeutung besitzen und Z ein Alkaliatom, ein äquivalentes Erdalkaliatom, insbesondere Magnesium oder Strontium, oder ein Äquivalent von Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Aluminium, Titan, Zirkon, Zinn, bezeichnet. Bevorzugte Enolate sind Alkalienolate, insbesondere das Natriumenolat oder Kaliumenolat.

10

So kommen beispielsweise folgende Brenztraubensäurealkylester als Ausgangsstoffe II und entsprechend die folgenden Enolate in Betracht: β -Tetrahydrofuranyl-(2)-, β -Furanyl-(2)-, β -Thiophenyl-(2)-, β -Pyrrolidino-(2)-, β -Pyrrolo-(2)-, β -(1,3-Dioxolan-2-yl)-, β -Oxazol-2-yl-, β -Thiazol-2-yl-, β -Imidazolin-2-yl-, β -Imidazol-2-yl-, β -1,3,4-Thiadiazol-2-yl-, β -1,3,4-Oxadiazol-2-yl-, β -(γ -Pyran-2-yl)-, β -Tetrahydropyran-2-yl-, β -Piperidin-2-yl-, β -Pyridyl-(2)-, β -1,4-Dioxan-2-yl-, β -Morpholino-(2)-, β -Pyrimidino-(2)-, β -Pirazino-(2)-, β -Benzofuranyl-(2)-, β -Thionaphthenyl-(2)-, β -Indolyl-(2)-, β -Benzoxazolyl-(2)-, β -Benzimidazolyl-(2)-, β -1,3-Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäuremethylester; entsprechende Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-ester; das Natrium- und Kaliumenolat vorgenannter Brenztraubensäureester.

20

25

Beispielsweise sind folgende Salicylaldehyde als Ausgangsstoffe III geeignet: Salicylaldehyd; in 2-, 3-, 4- oder 5-Stellung durch die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Benzyl-, Phenyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, sek.-Butoxy-,

35

tert.-Butoxy-, Cyclohexoxy-, Benzoxo-, Phenoxy-, Dimethyl-
amino-, Diäthylamino-, Dipropylamino-, Diisopropylamino-,
Dibutylamino-, Dicyclohexylamino-, Diisobutylamino-, Di-
sek.-butylamino-, Di-tert.-butylamino-, Dibenzylamino-,
5 Diphenylamino-gruppe, Nitrogruppe, N-Morpholinogruppe,
N-Piperidinogruppe, ein Bromatom, Chloratom, substituiertes
Salicylaldehyd.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von
10 80 bis 160°C, in der 1. Stufe der Verfahrensweise a) vor-
zugsweise von 80 bis 130°C, in der 2. Stufe der Verfahrens-
weise a) vorzugsweise von 100 bis 160°C, bei der Verfahrens-
weise b) vorzugsweise von 80 bis 150°C, drucklos oder zweck-
mäßig unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich
15 durchgeführt. Man verwendet zweckmäßig unter den Reaktions-
bedingungen inerte Lösungsmittel, insbesondere für die
2. Stufe der Reaktion a) und für die Reaktion b). Als Lö-
sungsmittel kommen z.B. in Frage: aromatische Kohlenwasser-
stoffe, z.B. Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Iso-
20 propylbenzol, Methylnaphthalin; Alkanole und Cycloalkanole
wie Äthanol, Methanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol,
Glykol, Glycerin, n-Propanol, Isopropanol, Amylalkohol,
Cyclohexanol, 2-Methyl-4-pentanol, Äthylenglykolmonoäthyl-
äther, 2-Äthylhexanol, Methylglykol, n-Hexanol, Isohexyl-
25 alkohol, Isoheptylalkohol, n-Heptanol, Äthylbutanol, Nonyl-
alkohol, Dodecylalkohol, Methylcyclohexanol, Diacetonalko-
hol, insbesondere solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Di-
methylformamid; und entsprechende Gemische. Zweckmäßig ver-
wendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis
30 10 000 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 200 bis 1 500 Ge-
wichtsprozent. bezogen auf Ausgangsstoff II.

Die Umsetzung wird in der 1. Stufe von a) zweckmäßig in Ge-
genwart von Säure als Katalysator, vorteilhaft mit einer
35 Menge von 0,01 bis 0,2, insbesondere von 0,02 bis 0,1 Äqui-

valenten Säure, bezogen auf 1 Mol Ausgangsstoff II, durchgeführt. Es können zweckmäßig Lewis-Säuren oder organische Säuren verwendet werden. Anstelle einbasischer Säuren können auch äquivalente Mengen mehrbasischer Säuren zur Anwendung gelangen. Beispielsweise sind folgende Säuren geeignet:

5 aliphatische Carbonsäuren wie Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Glykolsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Weinsäure, Zitronensäure, β -Oxy-

10 buttersäure, Caprylsäure, Trimethylelessigsäure, α - bzw. β -Chlorpropionsäure, Isovaleriansäure, Valeriansäure; aliphatischaromatische, araliphatische, aromatische Carbonsäuren wie Benzoesäure, o-, m- bzw. p-Oxybenzoesäure, Phenylpropionsäure, o-, m- bzw. p-Chlorbenzoesäure, 2,3,4-,

15 2,4,5-, 2,4,6-, 3,4,5-Trimethylbenzoesäure, Phenylelessigsäure. Unter Lewis-Säuren werden hier elektrophile Stoffe mit unvollständiger Elektronenkonfiguration verstanden, die ein Elektronenpaar einer Base aufnehmen können. Bezüglich der Definition von Lewis-Säuren wird auf Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 4/2, Seite 6, und Rodd,

20 Chemistry of Carbon Compounds, Band IA, Seite 103 (Elsevier Publ. Co. N.Y. 1951) verwiesen. Es kommen zweckmäßig als Lewis-Säuren Halogenide von Metallen der 2. bis 6. Gruppe des Periodischen Systems wie Zink-, Bor-, Aluminium-, Zinn-, Titan-, Antimon-, Wismut-, Molybdän-, Wolfram-chlorid, Aluminiumbromid und Bortrifluorid in Frage.

25 Die Lewis-Säure kann man ebenfalls in Gestalt ihrer Komplexe, z.B. von Bortrifluorid-ätherat, -dihydrat; -äthylalkoholat und anderen -alkoholaten; Fluorborsäure, Borfluoridessigsäure, -diessigsäure, -phosphorsäure; Bortrichlorid-Komplexverbindungen mit Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid verwenden.

30

35

Die erste Stufe der Reaktion a) kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Ausgangsstoff II und III, gegebenenfalls zusammen mit Katalysator und Lösungsmittel wird während 0,5 bis 6 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten.

5 Aus dem Reaktionsgemisch wird der Stoff IV in üblicher Weise, zweckmäßig durch Ausfällen mit einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Essigester, und Filtration abgetrennt.

Die Umsetzung in der zweiten Stufe der Reaktion a) wird in

10 Gegenwart einer basischen Verbindung, vorteilhaft in einer Menge von 1 bis 8, vorzugsweise von 1,5 bis 6 Äquivalenten basischer Verbindung, bezogen auf ein Mol Ausgangsstoff II, durchgeführt. Als basische Verbindungen werden zweckmäßig

15 tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen, tertiäre Phosphine und insbesondere Alkaliverbindungen sowie entsprechende Gemische verwendet. Bevorzugt sind Alkoholate, insbesondere Alkalialkoholate; unter den Alkoholaten sind Alkanolate vorteilhaft. Es kommen z.B. als basische Verbindungen in Frage: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid,

20 Lithiumhydroxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Magnesiumacetat, Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kaliumbutyrat, Kaliumisobutyrat;

25 Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-tert.-butylamin, Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diäthylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltolu-

30 idin, N,N-Diäthyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N,N-Diäthyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-aminopyridin, N,N-Dimethylaminoäthanol, N,N-Diäthylaminoäthanol, N,N-Dipropylaminoäthanol, N-Methylpyrrolidon, N-Äthylpyrrolidon, N-Methylpiperidin, N-Äthyl-

35 piperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Äthylpyrrolidin, N-Methyl-

5 Imidazol, N-Äthylimidazol, N-Methylpyrrol, N-Äthylpyrrol,
 N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin, N-Methylhexamethylen-
 imin, N-Äthylhexamethylenimin, Pyridin, Chinolin, α -Pico-
 lin, β -Picolin, γ -Picolin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin,
 10 N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, N,N,N',N'-Tetraäthyl-
 äthylendiamin, Chinoxalin, Chinazolin, N-Propyldiisopropyl-
 amin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin,
 Trifurfurylamin, Triäthylendiamin; bevorzugt Natriummethyl-
 15 lat, Natriumäthylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat,
 Natriumbutylat, Natriumisobutylat, Natrium-sek.-butylat,
 Natrium-tert.-butylat, Natriumäthylenglykolat, Natrium-
 propylen-(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat,
 Natriumdiäthylenglykolat, Natriumtriäthylenglykolat, Natri-
 umdipropylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumäthylat,
 20 Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat,
 Kalium-isobutylat, Kalium-sek.-butylat, Kalium-tert.-buty-
 lat, Kaliumäthylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-glykolat,
 Kaliumpropylen-(1,3)-glykolat, Kaliumdiäthylenglykolat,
 Kaliumtriäthylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-glykolat;
 besonders bevorzugt sind vorgenannte Alkanolate mit 1 bis
 4 Kohlenstoffatomen.

25 Die Reaktion in der 2. Stufe der Verfahrensweise a) kann
 wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Ausgangs-
 stoff IV, basische Verbindung und Lösungsmittel wird wäh-
 rend 1 bis 6 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten.
 Dann wird der Endstoff aus dem Gemisch in üblicher Weise,
 z.B. durch Filtration, abgetrennt.

30 Die Reaktion bei der Verfahrensweise b) kann wie folgt
 durchgeführt werden: Ein Gemisch von Enolat des Ausgangs-
 stoffs II, Ausgangsstoff III und Lösungsmittel wird während
 0,5 bis 4 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten.
 Dann wird aus dem Reaktionsgemisch der Endstoff in übli-
 35 cher Weise, z.B. durch Filtration, abgetrennt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren neuen und bekannten Endstoffe I sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, Schädlingsbekämpfungsmitteln und Pharmazeutika. Sie sind Fluoreszenzfarbstoffe und optische Aufheller, insbesondere für Textilfasern und Textilgewebe, z.B. aus Baumwolle oder Polyesterfasern, Tuschen und Tinten. Bezüglich der Verwendung wird auf die genannte Veröffentlichung und Ullmanns Encyklopädie der rechnerischen Chemie, 4. Band (3. Auflage), Seiten 562 bis 565 verwiesen.

Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

a) (Herstellung von Stoff IV) - Ein Gemisch aus 21,4 Teilen β -(5-Methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-brenztraubensäure-äthylester, 18 Teilen Salicylaldehyd und 0,5 Teilen Zinkchlorid wird 2 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf 20°C gibt man unter Rühren 150 Teile Methanol zu und saugt den ausgefallenen Feststoff ab. Man erhält 19 Teile 2-[2'-(2"-Hydroxyphenyl)-1'-äthoxyoxalyl-vinyl]-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (60 % der Theorie) vom Fp 202°C (Toluol).

b) Zu einer Lösung von 79,5 Teilen 2-[2'-(2"-Hydroxyphenyl)-1'-äthoxyoxalyl-vinyl]-5-methyl-1,3,4-thiadiazol in 250 Teilen Methylglykol gibt man portionsweise 20,5 Teile Natriummethylat und rührt das Gemisch eine Stunde bei 130°C. Dann wird das Gemisch auf 20°C gekühlt und der ausgefallene Kristallbrei abgesaugt. Nach Waschen mit Äthylalkohol und Äther erhält man 52 Teile 3-(5'-Methyl-1',3',4'-thiadiazol-2'-yl)-cumarin (85 % der Theorie) vom Fp 238°C.

Beispiel 2

- a) (Herstellung von Stoff IV) Ein Gemisch aus 25 Teilen β -(1,3-Benzthiazol-2-yl)-brenztraubensäureäthylester, 36 Teilen Salicylaldehyd und ein Teil Zinkchlorid wird 2 Stunden auf 100°C erwärmt. Dann kühlt man die Reaktionslösung auf 22°C ab und versetzt mit 150 Teilen Essigester. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 25 Teile 2-[2'-(2"-Hydroxyphenyl)-1'-äthoxyoxalyl-vinyl]-1,3-benzthiazol (70 % der Theorie) vom Fp 198°C.
- b) Zu einer Lösung von 35 Teilen 2-[2'-(2"-Hydroxyphenyl)-1'-äthoxyoxalyl-vinyl]-1,3-benzthiazol in 150 Teilen Äthylenglykol gibt man 8,1 Teile Natriummethylat. Das Gemisch wird eine Stunde bei 130°C gerührt, anschließend auf 20°C gekühlt und vom ausgefallenen Feststoff abgesaugt. Nach Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 16 Teile 3-(1',3'-Benzthiazol-2'-yl)-cumarin (57 % der Theorie) vom Fp 216°C.

Beispiel 3

- Ein Gemisch aus 12,6 Teilen β -(5-Methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-brenztraubensäureäthylester-kaliumenolat und 10,5 Teilen 4-Morpholino-salicylaldehyd wird in 100 Teilen Methylglykol 3 Stunden auf 120°C erhitzt. Anschließend kühlt man das Gemisch auf 20°C, saugt den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht ihn mit Methanol nach. Man erhält 7 Teile 3-(5'-Methyl-1',3',4'-thiadiazol-2'-yl)-7-morpholino-cumarin (44 % der Theorie) vom Zersetzungspunkt 305 bis 310°C (Methylglykol).

Beispiel 4

12,5 Teile β -(5-Methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-brenztraubensäureäthylester-kaliumenolat werden mit 16 Teilen 4-Dibenzylamino-salicylaldehyd in 100 Teilen Methylglykol 3 Stunden bei 120°C gerührt. Nach Zugabe von 100 Teilen Methanol wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Man erhält 12 Teile 3-(5'-Methyl-1',3',4'-thiadiazol-2'-yl)-7-dibenzylamino-cumarin (54 % der Theorie) vom Fp 224°C (Methylglykol).

Beispiel 5

Eine Lösung aus 14,3 Teilen β -(1,3-Benzthiazol-2-yl)-brenztraubensäureäthylester-kaliumenolat und 16 Teilen 4-Dibenzylamino-salicylaldehyd wird in 100 Teilen Methylglykol 3 Stunden bei 120°C gerührt. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 2n-Natronlauge aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält 12 Teile 3-(1',3'-Benzthiazol-2'-yl)-7-dibenzylamino-cumarin (52 % der Theorie) vom Fp 183°C (Methylglykol).